

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—53780

⑬ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和59年(1984)3月28日

D 06 M 15/32

7107—4L

11/00

7199—4L

// B 32 B 7/04

7603—4F

25/10

6122—4F

発明の数 1
審査請求 有

(全 3 頁)

⑮ 繊維の表面処理方法

加古川市上荘町都台3丁目6—12

⑯ 特 願 昭57—162886

⑰ 発 明 者 高木修治

⑱ 出 願 昭57(1982)9月17日

兵庫県加古郡播磨町野添北3—68

⑲ 発 明 者 沖田泰介

⑳ 出 願 人 住友化学工業株式会社

高槻市塚原2丁目40番地住友化学工業株式会社内

大阪市東区北浜5丁目15番地

㉑ 発 明 者 青嶋正志

㉒ 出 願 人 製鉄化学工業株式会社

高槻市塚原2丁目40番地住友化学工業株式会社内

兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1

㉓ 発 明 者 中村守男

㉔ 代 理 人 弁理士 諸石光熙 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

繊維の表面処理方法

2. 特許請求の範囲

レゾルシンホルムアルデヒド樹脂水性液及びスルホハロゲン化ポリマー水分散液からなる液状混合物を用いて200℃以上の高温で天然繊維または合成繊維の表面処理を行なうにあたり、スルホハロゲン化ポリマー100重量部に対し0.1～50重量部の亜鉛化合物またはマグネシウム化合物を前記液状混合物に添加併用することを特徴とする繊維の表面処理法。

3. 発明の詳細な説明

繊維とゴム又は樹脂との接着力の向上を目的にレゾルシンホルムアルデヒド樹脂水溶液及びラテックス(以下RFL液と略す)を用いて繊維の表面処理を施すことはRFL処理として広く知られている。この処理法はRFL液の中に繊維をディップして取出した後、100℃以上の高温でベーキングと呼ばれる加熱処理を行

なうものである。一般に150℃以上の高温ベーキングが行なわれるが、短時間にRFL処理を完結して生産性の向上をはかる目的で200℃以上といった高温ベーキングも広く用いられている。繊維によっては高温処理することにより繊維自体の収縮を防止し、寸法安定性をはかるいわゆるヒートセット面からも200℃以上の高温ベーキングを必要とすることは良く知られたところである。

本発明者らはゴムの中で最も繊維との接着が困難とされているエチレンプロピレンゴム(エチレン-αオレフィン共重合体、エチレン-αオレフィン-非共役ジエン三元共重合体をここでは意味するが、αオレフィンとしてプロピレンが最も代表的なエチレンプロピレンゴムと記載する)を用い、繊維との接着法を検討し、RFL液に用いるラテックスとしてスルホハロゲン化ポリマーのラテックス(以下SHPLラテックスと記す)を用いることにより非常に優れた接着強度が得られることを見出した。しかし

200℃以上といった高温でベーキングした時には接着力の低下をきたす場合のあることがわかり、その改良検討を行ない、本発明を得たものである。

本発明者らはRFL液中に各種の添加剤を加え、高温ベーキングRFL処理の接着強度向上を検討した結果、亜鉛、マグネシウムの化合物を添加することにより接着強度が大幅に改良できることを見出した。

本発明でいうRFL液はレゾルシンホルムアルデヒド樹脂水性液（以下RFL液と略す）及びラテックスから成る。RFL液はホルムアルデヒドまたはパラホルムアルデヒド等のホルムアルデヒドを容易に生成する物質と、レゾルシンのようなジヒドロキシベンゼン類等のフェノール性化合物を適当な公知の方法例えばアルカリ金属水酸化物存在下で反応させた水性液であり、フェノール性化合物1モルに対しホルムアルデヒド0.5～4モルを用いて調整され、樹脂濃度は一般に5～40重量％に調整されたものである。

調整剤、酸化防止剤等が添加される。

本発明は上記RFL液を用いて繊維の表面処理する場合、そのベーキングを200℃以上の高温でも可能ならしめるものであり、その為の添加剤として亜鉛、マグネシウムの化合物を見出したことにある。とりわけ亜鉛化合物は効果も大きく安価であるところから最も代表的なものである。金属化合物はこれら例示した金属の酸化物、有機塩、水酸化物、炭酸塩等である。ここでいう金属の有機塩とはステアリン酸、ナフテン酸、オクチル酸等で例示される有機酸と金属から成る有機金属塩を意味する。これら金属化合物は直接RFL液中に添加するか、水酸化ナトリウムやアンモニア等のアルカリ水溶液に溶解または分散させた後にRFL液に加えられる。酸化亜鉛や酸化マグネシウムのようにRFL液に難溶または不溶でかつ比重が大きい金属化合物の場合には直接RFL液中加入すると沈殿する為あらかじめこれら金属化合物を水またはアルカリ性水溶液中に分散させた分散液

る。一方本発明で用いるラテックスであるSMPラテックスはスルホハロゲン化ポリマーを一般に5～70重量％程度含んだ水分散液である。ここでいうスルホハロゲン化ポリマーの例としてはエチレン、プロピレン、ノーブチレン、イソブチレン、ブタジエン、イソプレン等の単独重合体、これらの任意の2種以上の相互共重合体、これらとエチリデンノルボルネン、ジシクロペンタジエン等の非共役ジエン類、スチレン、塩化ビニル、アクリル酸、メタクリル酸、メタアクリル酸エステル等との共重合体をハロゲンと二酸化硫黄、またはハロゲン化スルフリルで処理して生成したと考えられる構造を有しているポリマーがあげられる。ハロゲンとしては塩素や臭素等があげられる。一般にこれらポリマー中のハロゲン含有量は5～70重量％、硫黄含有量は0.1～10重量％である。

一般にRFL液中の固形分1に対し、スルホハロゲン化ポリマーが10～5000重量％となるようRFL液を調整する。必要に応じて粘度

を調整し、この分散液をRFL液に加えることが好ましい。もちろんRFL液を強制的に攪拌する場合には沈殿を防止することができるので金属化合物を直接RFL液中加入してもよい。これら金属化合物はRFLラテックス中のスルホハロゲン化ポリマー100重量部当り0.1～50重量部、一般には2～30重量部が用いられる。

なお、これら金属化合物はRFL液やスルホハロゲン化ポリマーの水分散液に添加して用いることもできるが、RFL液に直接添加するのが最も一般的である。

本発明が適用される繊維としては綿、ナイロン、ビニロン、ポリエステル、芳香族ポリアミド等の天然繊維、合成繊維が例示される。本発明の表面処理を施した繊維はベルト、引布、ホース等の用途において、天然ゴム、ブタジエンゴム、スチレンブタジエンゴム、アクリロニトリルブタジエンゴム、クロロプレンゴム、エチレンプロピレンゴム等のゴムや、各種の樹脂と

複合化され、使用される。その繊維の形状はコード、帆布、補強用短繊維、植毛用短繊維等その用途に応じて市販のものである。

以下本発明の実施例を示すが本発明はこれらに限定されるものではない。繊維との被覆体としてエチレンプロピレンゴムを用いているのも前述したごとくエチレンプロピレンゴムは最も繊維との接着が困難とされているからである。

実施例

水 242g、カセイソーダ 0.7g、レゾルシン 11g、87%ホルマリン 16.2g の割合で混合し、室温にて5時間熟成してレゾルシンホルムアルデヒド水溶液（R.F.液と略す）を調製した。

次に固形分 40% の R.F.ラテックス 256.4g、R.F.液 269.9g、水（金属化合物が水分分散として用いられる場合はその水を含めて）135g、金属化合物を所定量混合し、R.F.液を調整した。

上記 R.F.液中に繊維を1回ディップした

後、150℃×8分または200℃×2分オープン中にて熱処理（ベーキング）を行なった。被覆体に以下の E.P.D.M.配合物を用いた。

| | |
|-------------|-----------|
| エスブレン 501 A | 100 (重量部) |
| FEF ブラック | 60 |
| パラフィン油 | 10 |
| 亜鉛華 | 5 |
| ステアリン酸 | 1 |
| ソクシノール BZ | 1 |
| 〃 TT | 1 |
| 〃 M | 0.5 |
| イ オ ウ | 1 |

E.P.D.M.被覆体と R.F.液処理した繊維とを150℃×80分プレス加硫接着させた。接着強度の測定は、Hテストについては引張速度 800 mm/min、帆布の180°ハクリテストについては引張速度 50 mm/min で行なった。

結果を以下に示す。

本実施例は亜鉛化合物、マグネシウム化合物の添加効果を示したものであるが、同一添加量で比較した時假化亜鉛は特に優れた効果を持っていることがわかる。また金属化合物は水分分散液（エマルジョン）の形で添加した方が高い接着強度の得られる事を示している。

| 添加金属化合物 | 1 ¹⁾ | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|------------------------------------------|-----------------|------|------------------|------------------|------------------|------|------------------|------|------|
| | — | 塩化亜鉛 | 同左 ²⁾ | 同左 ²⁾ | 同左 ²⁾ | 塩化亜鉛 | 同左 ²⁾ | 塩化亜鉛 | 塩化亜鉛 |
| SHPラテックス固形分100部当りの金属化合物添加量(%) | — | 10 | 5 | 10 | 15 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| 1260デニール双糸ヒートセツト 6 ナイロン | | | | | | | | | |
| Hテスト ⁴⁾ 150℃ベキダ (kgf/cm) 220℃ | 8.3 | 7.9 | 8.2 | 9.2 | 9.7 | 7.9 | 8.1 | 7.6 | 7.9 |
| ナイロン帆布 | | | | | | | | | |
| 180°ハクリテスト 150℃ベキダ (kgf/20mm) 220℃ | 7.9 | 7.2 | 8.2 | 8.2 | 10.0 | 6.8 | 7.5 | — | — |
| | 8.4 | 7.1 | 11.0 | 11.0 | 11.2 | 4.3 | 5.9 | — | — |

1) 参考比較例 2) 30%エマルジョン液使用 3) 15%エマルジョン液使用
4) HテストはASTM D-2188-72に準拠して測定した。